

T S2/5/1

2/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012829445

WPI Acc No: 2000-001277/200001

XRAM Acc No: C00-000383

XRPX Acc No: N00-001150

Liquid inkjet ink for printing on receivers with image-receiving layer comprising acetoacetylated poly(vinyl alcohol)

Patent Assignee: EASTMAN KODAK CO (EAST)

Inventor: ERDTMANN D; MARTIN T W; MASKASKY J E; ROMANO C E

Number of Countries: 027 Number of Patents: 003

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 959113	A1	19991124	EP 99201479	A	19990512	200001 B
JP 2000001641	A	20000107	JP 99141721	A	19990521	200012
US 6020398	A	20000201	US 9883869	A	19980522	200013

Priority Applications (No Type Date): US 9883869 A 19980522

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 959113	A1	E	14	C09D-011/00	
-----------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 2000001641	A	10	C09D-011/00
---------------	---	----	-------------

US 6020398	A	C09D-011/02
------------	---	-------------

Abstract (Basic): EP 959113 A1

NOVELTY - A liquid inkjet ink for acetoacetylated poly(vinyl alcohol) inkjet ink receivers comprises a carrier, a pigment and a hardener.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(a) a method of improving the stability of an inkjet ink image comprising depositing pigment-based inkjet ink to form an image on an acetoacetylated poly(vinylalcohol)-containing ink receiving layer; and
(b) an inkjet printing method comprising providing an inkjet printer that is responsive to digital data signals, loading the printer with ink receptive substrates containing acetoacetylated poly(vinylalcohol), loading the printer with the ink comprising carrier, pigment and hardener and printing on the ink receptive substrates in response to the digital data signals.

USE - In inkjet printing on substrates with an ink-receiving layer comprising acetoacetylated poly(vinyl alcohol).

ADVANTAGE - Adding the hardener to the ink improves the durability of solid printed areas. The printed images are uniform, they have crack-free text and solid fill areas of high optical density, and they show excellent waterfastness and superior wet adhesion compared to an ink-receiving layer comprising gelatin.

pp; 14 DwgNo 0/0

Title Terms: LIQUID; INK; PRINT; RECEIVE; IMAGE; RECEIVE; LAYER; COMPRISE; POLY; VINYL; ALCOHOL

Derwent Class: A14; A97; E19; G02; G05; P73; P75; T04

International Patent Class (Main): C09D-011/00; C09D-011/02

International Patent Class (Additional): B32B-007/02; B32B-027/18;

B41J-002/01; B41M-005/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-1641

(P2000-1641A)

(43)公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/00
B 4 1 J 2/01
B 4 1 M 5/00

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 9 D 11/00
B 4 1 M 5/00

E
A

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全10頁)

(21)出願番号 特願平11-141721

(22)出願日 平成11年5月21日(1999.5.21)

(31)優先権主張番号 0 9 / 0 8 3 8 6 9

(32)優先日 平成10年5月22日(1998.5.22)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ
チェスター, ステイト ストリート343

(72)発明者 デビッド アードマン

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14618,
ロチェスター, ウエストランド アベニュー
119

(72)発明者 チャールズ イー. ロマーノ

アメリカ合衆国, ニューヨーク 14616,
ロチェスター, メイデン レーン 295

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリビニルアルコール受容体のためのインクジェット用着色インク

(57)【要約】

【課題】 アセトアセチル化ポリビニルアルコール(PVA)受容体に印刷した場合に優秀な湿潤耐摩擦性を示すインクジェット用着色インクを提供する。

【解決手段】 本明細書において、キャリア、顔料および硬化剤を含んでなる、アセトアセチル化ポリビニルアルコールインクジェット用インク受容体のためのインクジェット用液体インクを開示する。当該インクの使用方法についても開示する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 キャリア、顔料および硬化剤を含んでなる、アセトアセチル化ポリビニルアルコールインクジェット用インク受容体のためのインクジェット用液体インク。

【請求項2】 インクジェット用インク画像の安定性を改良する方法であって、

- a) アセトアセチル化ポリビニルアルコールを含有しているインクジェット用インク受容層を用意し、そして
- b) 当該アセトアセチル化ポリビニルアルコールを含有しているインク受容層に顔料系インクジェット用インクを付着させて画像を形成させる、という工程を含み、当該顔料系インクジェット用インクがキャリア、顔料および硬化剤を含んでなる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色剤として顔料を利用するインクジェット印刷用途に有用な水性インクに関する。明確には、本発明は、着色インクに硬化剤を添加して、アセトアセチル化ポリビニルアルコール記録要素に印刷されたベタ領域区画の水による除去に対する耐性（耐水堅牢度）を改良することに関する。

【0002】

【従来の技術】本発明のインク調合物は、液体インクの液滴を画素毎にインク受容要素に適用することを含む画像形成方法に用いられる。画像記録要素へのインク液滴の付着を制御して望ましい画像を得るために用いることのできる機構は非常にたくさんある。連続インクジェットとして知られる1つの方法においては、液滴の連続流れを帶電させ、画像記録要素の表面に画像の通りに偏向させ、一方で、画像形成されなかった液滴を捕獲し、インク溜に戻す。ドロップオンデマンド式インクジェットとして知られるもう1つの方法においては、個々のインク液滴を必要に応じて画像記録要素に発射して望ましい画像を形成させる。ドロップオンデマンド印刷においてインク液滴の発射を制御する一般的な方法には、圧電変換器および熱バブル形成(thermal bubble formation)が含まれる。

【0003】さまざまなインクジェットプリンターに使用されているインクは、染料系または顔料系のいずれかに分類することができる。染料は、キャリア媒体によって分子的に分散または溶媒和される着色剤である。当該キャリア媒体は室温において液体であっても固体であってもよい。一般的に使用されているキャリア媒体は、水または水と有機共溶媒との混合物である。各々の個々の染料分子は当該キャリア媒体の分子に囲まれている。染料系インクにおいては、顕微鏡下でも粒子がまったく観察できない。染料系インクジェット用インクの技術において多くの進歩が最近見られるけれども、このようなインクは普通紙における光学濃度が低く、耐光堅牢度が不

良であるなどの欠点を未だに有する。キャリア媒体として水を使用する場合には、このようなインクは一般に耐水堅牢度も不良である。

【0004】顔料系インクは、これらの限界と取り組む手段として人気を博してきた。顔料系インクにおいては、着色剤は離散粒子として存在する。これらの顔料粒子は、通常は、当該顔料粒子を凝集および/または沈降させないようにするのに役立つ分散剤または安定剤として知られる添加剤によって処理される。顔料系インクは、染料系インクとは異なるいくつかの欠点を有する。1つの欠点は、顔料系インクが、特別なコーティングを施された紙およびフィルム、例えばオーバーヘッドプロジェクターによる頭上投映に使用される透明フィルム並びに高品質な図形および画像の出力に使用される光沢紙および不透明白色フィルムとさまざまな相互作用を起こすという所見に関する。特に、このことは、顔料系インクがコーティングを施された紙およびフィルムの表面の全面に存在する画像形成領域を生ずる際に認められてきた。この結果、乾燥接着性および湿潤接着性が不良な画像を生じ、その結果、容易に汚れる画像を生ずる。

【0005】所有者が共通の、"Pigmented Ink Jet Inks Containing Aldehydes"と題され1997年4月28日に出願されたMartin他の米国特許出願番号第08/847,858号、および"Pigmented Ink Jet Inks Containing Olefins"と題され1997年4月28日に出願されたMartin他の米国特許出願番号第08/896,520号の各明細書には、アルデヒド官能基、ブロックトアルデヒド官能基および活性オレフィン系官能基を有する化合物を含有しているインクジェット用インク調合物が開示されている。これらの参考文献は、当該インクをゼラチン受容体で使用することについて規定している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】当該技術において必要とされているものは、アセトアセチル化ポリビニルアルコール(PVA)受容体に印刷した際に上述の問題を克服するであろうインクジェット用着色インクである。アセトアセチル化ポリビニルアルコールを含有しているインク受容層と共に硬化剤を使用すると、ゼラチンからなるインク受容層に対して、優秀な湿潤耐摩擦性が得られるということが思いがけなく見出された。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、キャリア、顔料および硬化剤を含んでなる、アセトアセチル化ポリビニルアルコール受容体のためのインクジェット用液体インクを開示する。

【0008】インクジェット用インク画像の安定性を改良する方法であって、

- a) アセトアセチル化ポリビニルアルコールを含有しているインクジェット用インク受容層を用意し、そして
- b) 当該アセトアセチル化ポリビニルアルコールを含有

しているインク受容層に顔料系インクジェット用インクを付着させて画像を形成させる、という工程を含み、前記顔料系インクジェット用インクがキャリア、顔料および硬化剤を含んでなる方法についても開示する。

【0009】もう1つの態様においては、インクジェット印刷方法であって、ディジタルデータ信号に対応しているインクジェットプリンターを用意し、アセトアセチル化ポリビニルアルコールを含有しているインク受容基材を当該プリンターに装填し、キャリア、顔料および硬化剤を含んでなるインクジェット用液体インクを当該プリンターに装填し、そして当該ディジタルデータ信号に応じて当該インク受容基材に印刷する、という工程を含む方法について開示する。

【0010】アセトアセチル化ポリビニルアルコールからなるインク受容層に本発明のインクを印刷すると、当該印刷画像はクラックの無いテキストおよび光学濃度の高いベタ領域被覆を有する均一なものである。当該画像はまた、ゼラチンからなるインク受容層に対して、優れた耐水堅牢度を示し、優秀な温潤接着特性を有する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の実施に有用な硬化剤は、アルデヒド、活性オレフィン、ブロックトアルデヒドおよび活性ブロックトオレフィン、並びにそれらの組み合わせから選ばれる。ブロックト硬化剤は、通常は活性硬化剤から誘導され、適当な条件下で活性化合物を放出する物質である(*The Theory of the Photographic Process*, 4th Edition, T.H. James, 1977, Macmillan Publishing Co., page 81)。本発明の目的のためには、着色インク中の有効成分の0.10~5.0重量%、好ましくは0.10~3.0重量%、好ましくは0.25~2.0重量%の範囲にわたる濃度で硬化剤を使用する。

【0012】活性オレフィン系化合物とは、隣接する電子吸引性基によって活性化される、2つ以上のオレフィン系結合を有する化合物、とりわけ置換されていないビニル基であると規定する(*The Theory of the Photographic Process*, 4th Edition, T.H. James, 1977, Macmillan Publishing Co., page 82)。活性オレフィン系官能基を含有している好適な化合物には、ジビニルケトン、レソルシノールビス(ビニルスルホネート)、4,6-ビス(ビニルスルホニル)-m-キシレン、ビス(ビニルスルホニルアルキル)エーテルおよびアミン、1,3,5-トリス(ビニルスルホニル)ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ジアクリルアミド、1,3-ビス(アクリロイル)尿素、N,N'-ビスマレイミド、ビスイソマレイミド、ビス(2-アセトキシエチル)ケトン、1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、並びにビス(2-アセトキシエチル)ケトンおよび3,8-ジオキソデカン-1,10-ビス(過塩素酸ピリジニウム)のタイプの活性ブロックトオレフィンが含まれる。

【0013】好ましいのはビス-(ビニルスルホニル)-メ

タン(BVSM)およびビス-(ビニルスルホニルメチル)-エーテル(BVSME)である。

【0014】好適なアルデヒドは、ホルムアルデヒドおよびジアルデヒド、例えばホルムアルデヒド、およびグリオキサール～アジアルデヒドの範囲にわたるジアルデヒドの同族列、ジグリコールアルデヒド、および芳香族ジアルデヒドから選ばれる。

【0015】好ましいのは、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、琥珀酸アルデヒド、およびグリオキサールである。好適なブロックトアルデヒドは、ブロックトアルデヒドおよびN-メチロール化合物、例えば2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン(DHD)、テトラヒドロ-4-ヒドロキシ-5-メチル-2(1H)-ピリミジノンポリマー、無水グルコース1単位:グリオキサール2単位からなるグリオキサールポリオール反応生成物を有するタイプのポリマー、DME-メラミン非ホルムアルデヒド樹脂、ホルムアルデヒドとさまざまな脂肪族または環状のアミド、尿素、および窒素複素環との縮合から得られるN-メチロール化合物から選ばれる。

【0016】好ましいのは2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン(DHD)である。

【0017】本発明の関連においては、硬化剤とは化学架橋を引き起こすいずれかの添加剤であると定義する。

【0018】一般に、インクジェット記録方式に有用なインクは、溶媒と着色剤との混合物を少なくとも含んでなる。好ましい溶媒は脱イオン水であり、着色剤は顔料または染料のいずれかである。顔料は、一般に、改良された耐水堅牢度および耐光堅牢度を普通紙上で提供するため、染料よりも好ましいことが多い。

【0019】着色インクは以下の2工程で調製されるのがもともと一般的である。

1. 受入れたままの顔料をその一次粒子の大きさにまで解凝集させる顔料微粉碎工程、および
2. 当該顔料微粉碎物を使用可能なインクに転化する希釈工程。

【0020】インクジェット用着色インクの調製方法は、顔料、安定剤または分散剤として知られる添加剤、液体キャリア媒体、粉碎媒体、および他の任意の添加剤(例えば界面活性剤および脱泡剤)をブレンドすることを含む。次に、この顔料スラリーを、さまざまな器材、例えばボールミル、媒体ミル、高速分散機、およびローラミルを使用して微粉碎する。

【0021】本発明の実施においては、いずれの既知の顔料も使用することができる。具体的にどの顔料を選択するかは、プリンターおよび用途の特定の色再現および画像安定性への要求に依存するであろう。インクジェット用インクに有用な顔料の一覧については、米国特許第5,085,698号の明細書の第7欄第10行～第8欄第48行を参照されたい。

【0022】液体キャリア媒体も幅広く多様であっても

よく、やはりインクが企図されているインクジェットプリンターの性状に依存するであろう。水性インクを使用するプリンターについては、水、または水と混和性の有機共溶媒との混合物が好ましいキャリア媒体である。

【0023】分散剤は、微粉碎物中のもう1つの重要な成分である。当該技術においては多くの既知の分散剤が知られているけれども、最良の分散剤はキャリア媒体によって変わるであろうし、顔料によって異なることも多い。インクジェット用水性インクに好ましい分散剤には、ドデシル硫酸ナトリウム、アクリル系コポリマーおよびスチレンーアクリル系コポリマー（例えば米国特許第5,085,698号および同第5,172,133号の各明細書に開示されているもの）、およびスルホン化されたスチレン系のもの（例えば米国特許第4,597,794号の明細書に開示されているもの）が含まれる。本発明においてもっとも好ましい分散剤はオレイルメチルタウリド(tauride)の塩である。

【0024】希釈工程において、インクジェット用着色インクに他の成分も添加されるのが一般的である。プリントヘッドのオリフィスにおけるインクの乾燥または固着を防ぎ、（とりわけ基材が高度にサイジング処理を施された紙である場合に）受容基材にインクが浸透するのを助けるためには、共溶媒を添加する。本発明のインクに好ましい共溶媒は、総合濃度がインクの5～20重量%の範囲にわたるグリセロール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、およびそれらの混合物である。

【0025】本発明の関連において、とりわけ重要な成分は硬化剤である。このような硬化剤の例には、活性オレフィン系官能基を含有している化合物（例えばBVS M、BVSMEなど）、テトラヒドロ-4-ヒドロキシ-5-メチル-2(1H)-ピリミジノンポリマー（Sequa SUNREZ（商標）700）、無水グルコース1単位：グリオキサー2単位からなるグリオキサーポリオール反応生成物を有するタイプのポリマー（Sequa Chemicals Inc.から得られるSEQUAREZ（商標）755）、DME-メラミン非ホルムアルデヒド樹脂（例えばSequa Chemicals Inc.から得られるSequa CPD3046-76）、2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン（DHD）などのタイプのブロックトアルデヒド、ホルムアルデヒドおよび2つ以上のアルデヒド官能基を含有している化合物、例えばグリオキサー、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなどがある。

【0026】上記に既に挙げられているもの他に、有効な硬化剤である化合物を含有している他のアルデヒドもまた本発明の実施に有用であると考えられる。有効な硬化剤であることが知られている化合物の中には、3-ヒドロキシブチルアルデヒド（米国特許第2,059,817号）、クロトンアルデヒド、グリオキサーへアジパルデヒドの範囲にわたるジアルデヒドの同族列、ジグリコ

ールアルデヒド（米国特許第3,304,179号）、さまざまな芳香族ジアルデヒド（米国特許第3,565,632号および同第3,762,926号）、および高分子ジアルデヒド（例えばジアルデヒド澱粉および植物ゴムのジアルデヒド誘導体）がある。もっとも好ましいのは、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒド、琥珀酸アルデヒド、およびグリオキサーである。

【0027】同様に、本発明の関連において他の硬化剤が有用であることもあると考えられる。有効な硬化剤であることが知られている化合物の中には、2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン（DHD）、テトラヒドロ-4-ヒドロキシ-5-メチル-2(1H)-ピリミジノンポリマー、無水グルコース1単位：グリオキサー2単位からなるグリオキサーポリオール反応生成物を有するタイプのポリマー、DME-メラミン非ホルムアルデヒド樹脂、ホルムアルデヒドとさまざまな脂肪族または環状のアミド、尿素、および窒素複素環との結合から得られるN-メチロール化合物などのブロックトアルデヒドがある。もっとも好ましいのは、当該溶液中の有効成分の0.10～5.0重量%の範囲にわたる濃度の2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン（DHD）である。

【0028】有効な硬化剤である活性オレフィン系官能基を有する化合物もまた本発明の実施に有用であると考えられる。有効な硬化剤であることが知られている化合物の中には、ジビニルケトン、レソルシノールビス（ビニルスルホネート）（米国特許第3,689,274号）、4,6-ビス（ビニルスルホニル）-m-キシリ（米国特許第2,94,611号）、ビス（ビニルスルホニルアルキル）エーテルおよびアミン（米国特許第3,642,486号および同第3,490,911号）、1,3,5-トリス（ビニルスルホニル）ヘキサヒドロ-s-トリアジン、ジアクリルアミド（米国特許第3,635,718号）、1,3-ビス（アクリロイル）尿素（米国特許第3,640,720号）、N,N'-ビスマレイミド（米国特許第2,992,109号）、ビスイソマレイミド（米国特許第3,232,763号）、ビス（2-アセトキシエチル）ケトン（米国特許第3,360,372号）、および1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジンがある。ビス（2-アセトキシエチル）ケトンおよび3,8-ジオキソデカン-1,10-ビス（過塩素酸ピリジニウム）のタイプの活性ブロックトオレフィンを使用してもよい。もっとも好ましいのは、当該溶液中の有効成分の0.10～5.0重量%の範囲にわたる濃度のBVS MおよびBVS MEである。

【0029】硬化剤として作用することができる他の化合物には、アセチレン、アジ化物、アジリジン、カルボン酸誘導体、エポキシド（例えばグリシジルエーテルおよびグリシジルアンモニウム塩）、活性ハロゲン化合物、イソシアネート付加物、ジケトン、メチロールメラミン、オキサゾリン、有機金属（例えばVolanTM（メタクリル酸と塩化クロム(III)との錯体））、ムコ塩素酸、および高分子硬化剤が含まれる。

【0030】さらに、上述の硬化剤の特定の組み合わせによる相乗効果が得られることがある。

【0031】さらなる関連する硬化剤は、The Theory of the Photographic Process, 4th Edition, T.H. James, 1977, Macmillan Publishing Co., page 77-87およびリサーチディスクロージャー(Research Disclosure)、第365巻、1994年9月、項目36544、II、B、硬化剤において見出すことができる。

【0032】殺生剤(インクの0.0001~1.0重量%のProxel GXLTM(1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン))を

OLF比較例1 A

微粉碎物

平均直径50 μ mの高分子ビーズ(粉碎媒体)	325.0 g
Black Pearls 880 (Cabot Chemical Company) (顔料黒色7)	30.0 g
オレイルメチルタウリン(OMT)ナトリウム塩	10.5 g
脱イオン水	209.5 g

Proxel GXLTM(Zenecaの殺生剤)

【0035】Morehouse-Cowles Hochmeyer製の高エネルギー媒体ミルを使用して上記成分を微粉碎した。当該ミルを室温で8時間運転した。上記分散体を1.12gの顔料を生ずるように分取し、2.50gのジエチレングリコール、2.50gのグリセロールと混合し、脱イオン水を添加して合計50.0gとした。このインクを3 μ mのフィルターを通して沪過し、空のHewlett-Packard 51626A型プリンタートリッジ中に導入した。Hewlett-Packard DesignjetTM 540型プリンターを用いて、画像形成層を含有している中量樹脂コート紙上に画像を描いた。

【0036】当該樹脂コート紙のストックは、前もってコロナ放電処理(CDT)によって処理し、約8.61 g/m²(約800 mg/ft²)のアセトアセチル化ポリビニルアルコール(Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei)からなる画像形成層でコーティングしておいたものである。

OLF比較例1 B~1 D

黒色顔料を、Sun Chemical Co.のキナクリドンマゼンタ顔料(顔料赤色122)、Hoechst Chemical Co.のHansa Brilliabt Yellow(顔料黄色74)またはEastman Kodak製ビス(フタロシアニルアルミノ)テトラフェニルジシロキサン(シアノ顔料)で置き換えたことを除いては、OLF比較例1 Aに記載されているのと同様の手法でインクを調製した。当該インクをOLF比較例1 Aのように印刷したところ、各試料において耐水堅牢度および湿潤接着性の不良が認められた。

OLF比較例2

BVS Mの1.8重量%溶液13.89gを当該混合物に添加して最終的なBVS Mの濃度をインク中の硬化剤が0.50重量%となるようにしたことを除いては、OLF比較例1 Dに記載されているのと同じ手法でインクを調製した。これを、前もってコロナ放電処理(CDT)し、約8.61 g/m²(約800 mg/ft²)のアセトアセチル化ポリビニルアルコール(Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei)からなる画像形成層でコーティングしておいた紙のストックのコーティングに印刷した。当該画像は優れた耐水堅牢度および優れた湿潤接着特性を示した。

添加して、経時によりインク中に生ずることがある好ましくない微生物の生育を防いでもよい。本発明のインクに好ましい殺生剤は、最終濃度が0.005~0.5重量%のProxel GXLTM(Zeneca Coloursから得られる)である。

【0033】インクジェット用インク中に任意に存在していてもよいさらなる添加剤には、増粘剤、伝導性増強剤、コゲーション防止剤、乾燥剤、および脱泡剤が含まれる。

【0034】

【実施例】

ビニルアルコール(Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei)からなる画像形成層でコーティングしておいた紙のストックのコーティングに印刷した。当該画像は優れた耐水堅牢度および良好な湿潤接着特性を示した。

OLF比較例3

BVS Mの1.8重量%溶液27.78gを当該混合物に添加して最終的なBVS Mの濃度をインク中の硬化剤が1.00重量%となるようにしたことを除いては、OLF比較例2に記載されているのと同じ手法でインクを調製した。これを、前もってコロナ放電処理(CDT)し、約8.61 g/m²(約800 mg/ft²)のアセトアセチル化ポリビニルアルコール(Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei)からなる画像形成層でコーティングしておいた紙のストックのコーティングに印刷した。当該画像は優れた耐水堅牢度および優れた湿潤接着特性を示した。

OLF比較例4

BVS Mの2.0重量%溶液12.50gを当該混合物に添加して最終的なBVS Mの濃度をインク中の硬化剤が0.50重量%となるようにしたことを除いては、OLF比較例1 Dに記載されているのと同じ手法でインクを調製した。これを、前もってコロナ放電処理(CDT)し、約8.61 g/m²(約800 mg/ft²)のアセトアセチル化ポリビニルアルコール(Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei)からなる画像形成層でコーティングしておいた紙のストックのコーティングに印刷した。当該画像は良好な耐水堅牢度およびまずまずの湿潤接着特性を示した。

OLF比較例5

BVS Mの2.0重量%溶液25.00gを当該混合物に添加して最終的なBVS Mの濃度をインク中の硬化剤が1.00重量%となるようにしたことを除いては、OLF比較例1 Dに記載されているのと同じ手法でインクを調製した。これを、前もってコロナ放電処理(CDT)し、

約8.61 g/m² (約800 mg/ft²) のアセトアセチル化ポリビニルアルコール(Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei)からなる画像形成層でコーティングしておいた紙のストックのコーティングに印刷した。当該画像は良好な耐水堅牢度および良好な湿潤接着特性を示した。

【0042】インク特性

X-RiteTM写真濃度計を使用して最大インク付着量を有する3つの領域区画における光学濃度を測定し、平均化することによって、当該例から印刷された画像を評価した。

【0043】耐水堅牢度は、印刷画像の試料を蒸留水中に1時間浸し、次に少なくとも12時間乾燥させることによって測定した。水に浸す前および水に浸して乾燥した

後に光学濃度を測定した。耐水堅牢度は、水に浸して乾燥した後の残留光学濃度の百分率として測定した。当該試料を水に半時間浸した後に、当該試料を物理的に擦り、着色インク画像が圧力によって擦り落とされるかどうかを確かめた(湿潤接着性)。それらを以下の尺度に基づいて主観的に等級付けした。優秀=画像の濃度または外観に認識可能な差がまったく無い、良好=中位の濃度損失、まづまづ=画像が容易に擦り落とされる、および不良=水に浸すと同時に紙の表面に画像が広がる。

【0044】OLF比較例1A～1Dおよび例2～5から得られた結果を以下の表1に要約する。

【0045】

【表1】

表1--オレフィンの例

例	受容体	顔料	%顔料	添加剤	浸漬前の濃度	浸漬後の濃度	%濃度残率	湿潤接着性
OLF比較例1A	Z-200	p. b. 7	2.25	無し	1.91	.04	2	不良
OLF比較例1B	Z-200	p. r. 122	2.6	無し	1.73	.05	3	不良
OLF比較例1C	Z-200	p. y. 74	2.25	無し	1.84	.01	0	不良
OLF比較例1D	Z-200	シアン	2.25	無し	1.71	.07	4	不良
OLF 2	Z-200	シアン	2.25	BVSM	1.97	1.69	86	良好
OLF 3	Z-200	シアン	2.25	BVSM	1.70	1.62	95	優秀
OLF 4	Z-200	シアン	2.25	BVSME	2.09	1.25	60	まづまづ
OLF 5	Z-200	シアン	2.25	BVSME	1.97	1.60	81	良好

OLF=オレフィン；p. b.=顔料黒色；p. r.=顔料赤色；p. y.=顔料黄色；
Z-200=アセトアセチル化ポリビニルアルコール(Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei)；
BVSM=ビス-(ビニルスルホニル)-メタン；
BVSME=ビス-(ビニルスルホニル)-メチルエーテル

【0046】当該結果は、活性オレフィン、例えばビス-(ビニルスルホニルメチル)-エーテル、ビス-(ビニルスルホニル)-メタンをインクジェット用インクに添加することにより、アセトアセチル化ポリビニルアルコールに印刷された印刷画像の耐水堅牢度および湿潤接着特性をかなり高めることができるということを示している。アセトアセチル化ポリビニルアルコールを含有しているインク受容層と共に活性オレフィンを使用すると、ゼラチンからなるインク受容層に対して、優秀な湿潤耐摩擦性が得られるということが思ひがけなく見出された。

【0047】プロックトアルデヒド(BALD)の例

BALD比較例1A

この例は、OLF比較例1Aについて上述されているように調製した。

【0048】当該樹脂コート紙のストックは、前もってコロナ放電処理(CDT)によって処理し、約8.61 g/m² (約800 mg/ft²) のアセトアセチル化ポリビニルアルコール(Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei)からなる画像形成層でコーティングしておいたものである。耐水堅牢度および湿潤接着性の不良が認められた。

【0049】BALD比較例1B～1D

黒色顔料を、Sun Chemical Co.のキナクリドンマゼンタ

顔料(顔料赤色122)、Hoechst Chemical Co.のHansa Brilliant Yellow(顔料黄色74)またはEastman Kodak製ビス(フタロシアニルアルミノ)テトラフェニルジシロキサン(シアン顔料)で置き換えたことを除いては、BALD比較例1Aに記載されているのと同様の手法でインクを調製した。当該インクをBALD比較例1Aのように印刷したところ、各試料において耐水堅牢度および湿潤接着性の不良が認められた。

【0050】BALD比較例2

無水グルコース1単位:グリオキサール2単位からなるグリオキサールポリオール反応生成物(Sequa Chemicals Inc.から得られるSEQUAREZ(商標)755)の55重量%溶液1.09 gを当該混合物に添加して最終的な濃度をインク中の硬化剤が1.20重量%となるようにしたことを除いては、BALD比較例1Dに記載されているのと同じ手法でインクを調製した。このインクを、前もってコロナ放電処理(CDT)によって処理し、約8.61 g/m² (約800 mg/ft²) のゼラチンからなる画像形成層でコーティングしておいた樹脂コート紙のストックに印刷した。耐水堅牢度および湿潤接着性の不良が認められた。

【0051】BALD比較例3A～3D

環状尿素1単位:グリオキサール1単位からなる環状尿

素グリオキサール縮合体 (Sequa Chemicals Inc. から得られる SUNREZ (商標) 700) の 45 重量% 溶液 1.10 g を当該混合物に添加して最終的な硬化剤濃度をインク中の硬化剤が 1.00 重量% となるようにしたことを除いては、B A L D 比較例 1 A ~ 1 D に記載されているのと同じ手法でインクを調製した。これらのインクを、前もってコロナ放電処理 (CDT) によって処理し、約 8.61 g/m² (約 800 mg/ft²) のゼラチンからなる画像形成層でコーティングしておいた樹脂コート紙のストックに印刷した。耐水堅牢度および湿潤接着性の不良が認められた。

【0052】B A L D 比較例 4

SUNREZ (商標) 700 を Aldrich Chemicals から得られる 2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン (DHD) の 10 重量% 溶液 5.00 g で置き換えて最終的な硬化剤濃度をインク中の硬化剤が 1.00 重量% となるようにしたことを除いては、B A L D 比較例 3 A に記載されているのと同じ手法でインクを調製した。このインクを、前もってコロナ放電処理 (CDT) によって処理し、約 8.61 g/m² (約 800 mg/ft²) のゼラチンからなる画像形成層でコーティングしておいた樹脂コート紙のストックに印刷した。当該 D_{max} 画像が優れた耐水堅牢度を有し、さらにまづまづの湿潤接着特性を有することが認められた。

【0053】B A L D 比較例 5 ~ 7

3.5 重量% の顔料を含有しているインクに、当該インク中の硬化剤が 0.30 重量% (B A L D 例 5) 、 1.20 重量% (B A L D 例 6) 、および 4.80 重量% (B A L D 例 7) となるように SEQUAREZ (商標) 755 を添加したことを除いては、B A L D 比較例 1 A に記載されているのと同じ手法でインクを調製した。これらのインクを、前もってコロナ放電処理 (CDT) によって処理し、約 8.61 g/m² (約 800 mg/ft²) のアセトアセチル化ポリビニルアルコール (Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei) からなる画像形成層でコーティングしておいた樹脂コート紙のストックに印刷した。各試料において優れた耐水堅牢度および湿潤接着性が認められた。

【0054】B A L D 比較例 8 ~ 10

SEQUAREZ (商標) 755 を SUNREZ (商標) 700 で置き換えて、3.5 重量% の顔料を含有しているインクに、当該イ

ンク中の硬化剤が 0.30 重量% (B A L D 例 8) 、 1.20 重量% (B A L D 例 9) 、および 4.80 重量% (B A L D 例 10) となるように添加したことを除いては、B A L D 比較例 1 A に記載されているのと同じ手法でインクを調製した。これらのインクを、前もってコロナ放電処理 (CDT) によって処理し、約 8.61 g/m² (約 800 mg/ft²) のアセトアセチル化ポリビニルアルコール (Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei) からなる画像形成層でコーティングしておいた樹脂コート紙のストックに印刷した。各試料において優れた耐水堅牢度および湿潤接着性が認められた。

【0055】B A L D 比較例 11 ~ 13

B A L D 比較例 3 A ~ 3 C のインクを、前もってコロナ放電処理 (CDT) によって処理し、約 8.61 g/m² (約 800 mg/ft²) のアセトアセチル化ポリビニルアルコール (Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei) からなる画像形成層でコーティングしておいた樹脂コート紙のストックに印刷した。各試料において優れた耐水堅牢度および湿潤接着性が認められた。

【0056】B A L D 比較例 14

B A L D 比較例 4 のインクを、前もってコロナ放電処理 (CDT) によって処理し、約 8.61 g/m² (約 800 mg/ft²) のアセトアセチル化ポリビニルアルコール (Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei) からなる画像形成層でコーティングしておいた樹脂コート紙のストックに印刷した。各試料において優れた耐水堅牢度および湿潤接着性が認められた。

【0057】インク特性

X-RiteTM 写真濃度計を使用して最大インク付着量を有する 3 つの領域区画における光学濃度を測定し、平均化することによって、当該例から印刷された画像を評価した。

【0058】耐水堅牢度は、オレフィンを用いた OLF 例について上述したように測定した。

【0059】B A L D 比較例 1 A ~ 3 D および B A L D 例 5 ~ 14 についての結果を以下の表 2 に要約する。

【0060】

【表 2】

表 2

例	受容体	顔料	% 顔料	添加剤	浸漬前 の濃度	浸漬後 の濃度		湿潤 接着性
BALD比較例1A	Z-200	p. b. 7	2.25	無し	1.91	.04	2	不良
BALD比較例1B	Z-200	p. r. 122	2.6	無し	1.73	.05	3	不良
BALD比較例1C	Z-200	p. y. 74	2.25	無し	1.84	.01	0	不良
BALD比較例1D	Z-200	シアン	2.25	無し	1.71	.07	4	不良
BALD比較例2	ゼラチン	シアン	2.25	Sequa755	1.84	0	0	不良
BALD比較例3A	ゼラチン	シアン	2.25	Sun700M	1.94	0	0	不良
BALD比較例3B	ゼラチン	p. r. 122	2.60	Sun700M	1.72	0	0	不良
BALD比較例3C	ゼラチン	p. y. 74	2.25	Sun700M	1.65	0	0	不良
BALD比較例3D	ゼラチン	p. b. 7	2.25	Sun700M	2.30	0	0	不良
BALD比較例4	ゼラチン	シアン	2.25	DHD	1.88	1.77	94	まずまず
BALD5	Z-200	p. b. 7	3.50	Sequa755	2.40	2.03	85	優秀
BALD6	Z-200	p. b. 7	3.50	Sequa755	2.38	2.15	90	優秀
BALD7	Z-200	p. b. 7	3.50	Sequa755	2.43	2.10	86	優秀
BALD8	Z-200	p. b. 7	3.50	Sun700M	2.32	1.95	84	優秀
BALD9	Z-200	p. b. 7	3.50	Sun700M	2.44	1.75	72	優秀
BALD10	Z-200	p. b. 7	3.50	Sun700M	1.94	1.65	85	優秀
BALD11	Z-200	シアン	2.25	Sun700M	2.12	2.01	95	優秀
BALD12	Z-200	p. r. 122	2.60	Sun700M	1.57	1.52	97	優秀
BALD13	Z-200	p. y. 74	2.25	Sun700M	1.78	1.75	98	優秀
BALD14	Z-200	シアン	2.25	DHD	2.30	2.21	96	優秀

BALD=ブロックトアルデヒド；p. b.=顔料黒色；p. r.=顔料赤色；p. y.=顔料黄色；Z-200=アセトアセチル化ポリビニルアルコール；DHD=2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン；Sun700M=環状尿素1単位：グリオキサール1単位からなる環状尿素グリオキサール結合体(Sequa Chemicals Inc. から得られるSUNREZ(商標)700)；Sequa755=無水グルコース1単位：グリオキサール2単位からなるグリオキサールポリオール反応生成物(Sequa Chemicals Inc. から得られるSEQUAREZ(商標)755)

【0061】当該結果は、ブロックトアルデヒド、例えば2,3-ジヒドロキシ-1,4-ジオキサン(DHD)、Sequa SUNREZ(商標)700、およびSequa SEQUAREZ(商標)755をインクジェット用インクに添加することにより、アセトアセチル化ポリビニルアルコールに印刷された印刷画像の耐水堅牢度および湿潤接着特性をかなり高めることができるということを示している。アセトアセチル化ポリビニルアルコールを含有しているインク受容層と共にブロックトアルデヒドを使用すると、ゼラチンからなるインク受容層に対して、優秀な湿潤耐摩擦性が得られるということが思ひがけなく見出された。

【0062】アルデヒド(ALD)についての例 ALD比較例1A

この例は、OLF比較例1Aについて上述されているのと同じに調製した。

【0063】当該樹脂コート紙のストックは、前もってコロナ放電処理(CDT)によって処理し、約8.61 g/m² (約800 mg/ft²) のアセトアセチル化ポリビニルアルコール(Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei)からなる画像形成層でコーティングしておいたものである。耐水堅牢度および湿潤接着性の不良が認められた。

【0064】ALD比較例1B～1D

黒色顔料を、Sun Chemical Co.のキナクリドンマゼンタ顔料(顔料赤色122)、Hoechst Chemical Co.のHansa Brilliabt Yellow(顔料黄色74)またはEastman Kodak製ビス(フタロシアニルアルミノ)テトラフェニルジシロキサン(シアン顔料)で置き換えたことを除いては、ALD比較例1Aに記載されているのと同様の手法でインクを調製した。当該インクをALD比較例1Aのように印刷したところ、各試料において耐水堅牢度および湿潤接着性の不良が認められた。

【0065】ALD比較例2A～2D

Aldrich Chemicals から得られるグリオキサールの40重量%溶液0.38 gを当該混合物に添加して最終的なグリオキサール濃度をインク中の硬化剤が0.30重量%となるようにしたことを除いては、ALD比較例1A～1Dに記載されているのと同じ手法でインクを調製した。これらのインクを、前もってコロナ放電処理(CDT)によって処理し、約8.61 g/m² (約800 mg/ft²) のアセトアセチル化ポリビニルアルコール(Gohsefimer Z-200, Nippon Gohsei)からなる画像形成層でコーティングしておいた樹脂コート紙のストックに印刷した。各試料において

て耐水堅牢度および湿潤接着性の不良が認められた。

【0066】ALD比較例3

ALD比較例2Dに記載されているのと同じ手法でインクを調製した。このインクを、前もってコロナ放電処理(CDT)によって処理し、約8.61 g/m² (約800 mg/ft²) のゼラチンからなる画像形成層でコーティングしておいた樹脂コート紙のストックに印刷した。各試料において耐水堅牢度および湿潤接着性の不良が認められた。

【0067】ALD比較例4

グリオキサールをホルムアルデヒドで置き換えたことを除いては、ALD比較例2Dに記載されているのと同じ手法でインクを調製した。当該インクに、Aldrich Chemicals から得られるホルムアルデヒドの37重量%溶液1.35gを添加して最終的なホルムアルデヒド濃度を当該インク中の硬化剤が1.0重量%となるようにした。このインクを、前もってコロナ放電処理(CDT)によって処理し、約8.61 g/m² (約800 mg/ft²) のゼラチンからなる画像形成層でコーティングしておいた樹脂コート紙のストックに印刷した。当該画像が優れた耐水堅牢度を示し、さらにまづまづの湿潤接着特性を有することが認められた。

【0068】ALD例5

紙のストックを前もってコロナ放電処理(CDT)によって処理し、約8.61 g/m² (約800 mg/ft²) のアセトアセチル化ポリビニルアルコール(GohsefimerZ-200, Nippon Gohsei)からなる画像形成層でコーティングしておき、ALD比較例2Aのインクを当該コーティングに印刷した。当該画像は優れた耐水堅牢度および湿潤接着性を示した。

【0069】ALD比較例6~8

インク中のグリオキサールが0.60重量% (ALD例

6)、1.20重量% (ALD例7)、および2.40重量% (ALD例8) となるようにグリオキサールを添加したこと除いては、ALD例4に記載されているのと同じ手法でインクを調製した。これらのインクに由来する画像は、すべてのグリオキサール濃度において、優れた耐水堅牢度および湿潤接着性を示した。

【0070】ALD例9~11

顔料黒色7を、顔料黄色74、顔料赤色122、またはシアノ顔料で置き換えたことを除いては、ALD例5に記載されているのと同じ手法でインクを調製した。これらのインクを用いて描いた画像は、優れた耐水堅牢度および湿潤接着特性を示した。

【0071】ALD例12

紙のストックを前もってコロナ放電処理(CDT)によって処理し、約8.61 g/m² (約800 mg/ft²) のアセトアセチル化ポリビニルアルコール(GohsefimerZ-200, Nippon Gohsei)からなる画像形成層でコーティングしておき、ALD比較例4のインクを当該コーティングに印刷した。当該画像は優れた耐水堅牢度および湿潤接着性を示した。

【0072】インク特性

X-RiteTM写真濃度計を使用して最大インク付着量を有する3つの領域区画における光学濃度を測定し、平均化することによって、当該例から印刷された画像を評価した。

【0073】耐水堅牢度は、オレフィン系のOLF例について上述した方法によって測定した。

【0074】ALD比較例1A~4および例5~12の結果を以下の表3に要約する。

【0075】

【表3】

表 3

例	受容体	顔料	%顔料	添加剤	浸漬前の濃度	浸漬後の濃度	%濃度残率	湿潤接着性
ALD比較例1A	Z-200	p. b. 7	2.25	無し	1.91	.04	2	不良
ALD比較例1B	Z-200	p. r. 122	2.6	無し	1.73	.05	3	不良
ALD比較例1C	Z-200	p. y. 74	2.25	無し	1.84	.01	0	不良
ALD比較例1D	Z-200	シアノ	2.25	無し	1.71	.07	4	不良
ALD比較例2A	K-210	p. b. 7	2.25	グリオキサール	1.35	.12	9	不良
ALD比較例2B	K-210	p. r. 122	2.6	グリオキサール	1.35	.11	8	不良
ALD比較例2C	K-210	p. y. 74	2.25	グリオキサール	1.64	.06	4	不良
ALD比較例2D	K-210	シアノ	2.25	グリオキサール	1.17	.14	12	不良
ALD比較例3	ゼラチン	シアノ	2.25	グリオキサール	1.98	0	0	不良
ALD比較例4	ゼラチン	シアノ	2.25	FA	1.72	1.50	87	まづまづ
ALD5	Z-200	p. b. 7	2.25	グリオキサール	1.65	1.51	91	優秀
ALD6	Z-200	p. b. 7	3.50	グリオキサール	2.86	2.60	91	優秀
ALD7	Z-200	p. b. 7	3.50	グリオキサール	2.17	2.03	93	優秀
ALD8	Z-200	p. b. 7	3.50	グリオキサール	2.07	2.05	99	優秀
ALD9	Z-200	p. y. 74	2.25	グリオキサール	1.84	1.86	101	優秀
ALD10	Z-200	p. r. 122	2.60	グリオキサール	1.90	1.86	98	優秀
ALD11	Z-200	シアノ	2.25	グリオキサール	1.39	1.25	90	優秀
ALD12	Z-200	シアノ	2.25	FA	1.72	1.50	87	優秀

ALD=アルデヒド；p. b.=顔料黒色；p. r.=顔料赤色；p. y.=顔料黄色；Z-200=アセトアセチル化ポリビニルアルコール；K-210=ポリビニルアルコール；FA=ホルムアルデヒド

【0076】当該結果は、アルデヒド、例えばホルムアルデヒドおよびグリオキサールをインクジェット用インクに添加することにより、アセトアセチル化ポリビニルアルコールに印刷された印刷画像の耐水堅牢度および湿潤接着性をかなり高めることができるということを示し

ている。アセトアセチル化ポリビニルアルコールを含有しているインク受容層と共にアルデヒドを使用すると、ゼラチンからなるインク受容層に対して、優秀な湿潤耐摩擦性が得られるということが思いがけなく見出された。

フロントページの続き

(72)発明者 トーマス ダブリュ. マーティン
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14612,
ロチェスター、ウエスト ベンド ドライ
ブ 70

(72)発明者 ジョー エドワード マスカスキ
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14625,
ロチェスター、シャーウッド ドライブ
99